Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005408

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-253159

Filing date: 31 August 2004 (31.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 8月31日

出 願 番 号

 Application Number:
 特願2004-253159

パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

JP2004-253159

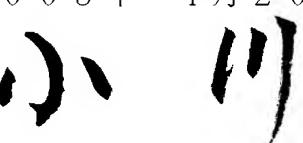
The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

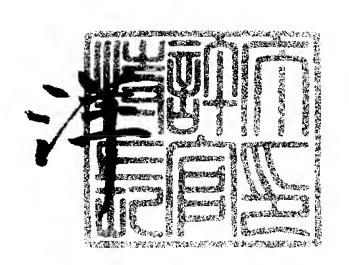
出 願 人 住友電気工業株式会社

Applicant(s):

2005年 4月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





```
【書類名】
              特許願
【整理番号】
              10410349
【提出日】
              平成16年 8月31日
【あて先】
              特許庁長官殿
【国際特許分類】
              H01L 29/24
【発明者】
  【住所又は居所】
              兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹
              製作所内
  【氏名】
              西林 良樹
【発明者】
  【住所又は居所】
              兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹
              製作所内
  【氏名】
              宮崎
                  富仁
【発明者】
              神奈川県横浜市栄区田谷町1番地
                                   住友電気工業株式会社横浜製
  【住所又は居所】
              作所内
  【氏名】
              服部 哲也
【発明者】
              兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹
  【住所又は居所】
              製作所内
  【氏名】
              今井 貴浩
【特許出願人】
  【識別番号】
              0 0 0 0 0 2 1 3 0
  【氏名又は名称】
              住友電気工業株式会社
【代理人】
  【識別番号】
              100088155
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              長谷川
                   芳樹
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100092657
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
                 史朗
              寺崎
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100110582
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              柴田 昌聰
  【電話番号】
             0.3 - 3.5.64 - 8.0.01
  【連絡先】
              担当
【先の出願に基づく優先権主張】
  【出願番号】
              特願2004- 96008
  【出願日】
              平成16年 3月29日
【手数料の表示】
             0 1 4 7 0 8
  【予納台帳番号】
  【納付金額】
              16,000円
【提出物件の目録】
  【物件名】
              特許請求の範囲
  【物件名】
              明細書
  【物件名】
              図面
  【物件名】
              要約書
  【包括委任状番号】
```

0 3 0 8 4 3 3

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

農素系材料基板上にレジストを塗布する工程と、

当該塗布したレジストに所定の配置規則に従って穴を開け、その穴の壁は開口部から奥側に向かって逆テーバーになるように加工する工程と、

前記開口部側からマスク材料を蒸着し、前記穴の内部にマスク蒸着物を形成する工程と

前記レジスト上に蒸着されたマスク材料を前記レジストと共にリフトオフする工程と、 前記マスク蒸着物をマスクとして前記炭素系材料基板をエッチングし、炭素系材料突起 を形成する工程と、

を含む炭素系材料突起の形成方法。

【請求項2】

前記 炭素系材料 突起は、所定の配置規則に従って複数個形成されており、その個々の投影径は300 n m以下であり、その存在する密度は4個/ μ m 2 以上であることを特徴とする請求項1に記載の炭素系材料 突起の形成方法。

【請求項3】

前記炭素系材料突起は円錐状であることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭素系材料突起の形成方法。

【請求項4】

前記炭素系材料基板上に形成された前記シリコン系窒化膜又は前記シリコン系窒化酸化膜の上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィー又は電子線露光によってドット状のレジストバターンを形成し、前記レジストバターンをマスクとして前記シリコン系窒化膜又は前記シリコン系窒化酸化膜を加工する工程と、

前記シリコン系窒化膜又は前記シリコン系窒化酸化膜をマスクとして前記炭素系材料基板をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程と、

を含むことを特徴とする炭素系材料突起の形成方法。

【請求項5】

先端径が100nm以下であり、突起密度が4個/μm²以上であり、所定の配置規則に従って並んでいる炭素系材料突起であって、該突起先端は突起根元に比べて細くなっていることを特徴とする炭素系材料突起。

【請求項6】

略円錐状に形成され、所定の配置規則に従って複数形成され、頂角が39度以下であることを特徴とする炭素系材料突起。

【請求項7】

先端径が50nm以下であり、突起高さの均一性が±5%以内であることを特徴とする請求項6記載の炭素系材料突起。

【請求項8】

突起密度が4個/μm²以上であることを特徴とする請求項6又は7に記載の炭素系材料突起。

【書類名】明細書

【技術分野】

本発明は、炭素系材料突起の形成方法及び炭素系材料突起に関する。

【背景技術】

[00002]

これまで、ダイヤモンドの突起構造を形成する場合、Siの異方性エッチングの窪んだ型にダイヤモンドを形成して、Siを除去し、多結晶ダイヤモンドのピラミッドを形成する方法があった(例えば、下記非特許文献1参照)。しかし、この方法を電子放出素子に利用する場合、先端粒径を小さくする必要から突起は多結晶となり、突起内部に粒界が存在するために、電子の輸送がスムースでなく、NEA表面から効率よく電子の放出ができない問題点があった。また、近接場光プローブに利用する場合にも、多結晶であれば粒界や個々の結晶のひずみによる光の散乱で、光の伝播がスムースでないという問題もあった。また、突起の角度があまり鋭くない(70度程度)という欠点もあった。

[0003]

そこで、単結晶を用いたピラミッドを形成する方法や種々の形状の突起を形成する方法が開発された(例えば、下記非特許文献2参照)。その方法はダイヤモンドの表面に微小な円柱を形成し、その円柱上に成長バラメーターを制御しながら、ダイヤモンドをエピタキシャル成長して、先端が尖ったピラミッド状の突起を作るというものである。また、その微小円柱突起をさらにエッチングして、尖鋭化する方法も報告されている。さらに、A1マスクを使って2段階のローソク型の突起を形成する方法も報告されている(例えば、下記非特許文献3、非特許文献4参照)。

$[0\ 0\ 0\ 4\]$

また、ダイヤモンドを加工して突起を形成する先行文献(非特許文献 5)もある。この中で、ローソク型の突起はアスペクト比が高く、しかも非常に高密度で、先端も非常に鋭角に尖った突起を形成するのに有力な形状である。しかしながら、これらの突起一つはせいぜい $1~\mu$ m角のものであり、同じ方法で、それ以上に小さいものを形成することは困難で、実際に形成しても精度よく同じものは形成できなかった。すなわち、一つの突起は単結晶で、突起が整列しており、突起が 1~0~% 以内で非常に均一で、先端が鋭角(4~5~ 度以下)で、アスペクト比が高く、突起以外の基板面は平坦で、 $1~\mu$ m角に 4~ 個以上の突起を形成することなどを満たすことには全く適用できなかった。

$[0\ 0\ 0\ 5]$

【非特許文献 1】 K. Okano, K. Hoshina, S. Koizumiand K. Nishimura, "Diamond and Related Materials 5" (1996) 19—24

【非特許文献 2】Y. Nishibayashi, H. Saito, T. Imai and N. Fujimori, "Diamond and Related Materials 9" (2000) 290—294

【非特許文献3】 西林良樹、安藤豊、古田寛、小橋宏司、目黒貴一、今井貴浩、平尾孝、尾浦憲治郎、「SEIテクニカルレビュー(2002年8月号)」

【非特許文献4】Yoshiki. Nishibayashi, Yutaka Ando, Hiroshi Furuta, Natsuo Tatsumi, Akihiko Namba and T. Imai、"Sumitomo Electric Industries Technical Review, No. 57" (2004) 33-36

【非特許文献 5】 E. S. Baik, Y. J. Baik and D. Jeon、"Thin Solid Films 377-378" (2000) 299

-302

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

ローソク型突起を形成するためにA 1 を用いることはすでに開示されているが、以上の課題を達成するための精度はまったく良くはなかった。他の材料をマスクに用いると、非特許文献 5 に示すように鋭角な先端を形成することも困難となる。微小な先端径の精度を上げるために精度の良い微小なマスクを必要とするが、300 n m以下の径の配列したマスクについてはこれまで前例がなく、50 n m以下の配列したマスクについては全く未知であった。さらに、突起が10%以内で均一で、 1μ m角に4 個以上の突起を形成することを満たす方法についても不明であった。

$[0\ 0\ 0\ 7\]$

そこで本発明では、ダイヤモンド基板上に形成された突起先端は微小で、突起先端が鋭角となり、アスペクト比が高く、突起以外の基板面は平坦となるための微小な精度良い微細マスクを形成できる、炭素系材料突起の形成方法及び炭素系材料突起を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0008]

前述の課題に鑑み本発明者らは、非常に微細な鋭角な突起を得るためのダイヤモンド用のマスクとして円錐状微細マスクを用いることを見出した。本発明はこの知見に基づいてなされたものである。

[0009]

本発明の第1の農素系材料突起の形成方法は、(1)農素系材料基板上にレジストを塗布する工程と、(2)当該塗布したレジストに所定の配置規則に従って穴を開け、その穴の壁は開口部から奥側に向かって逆テーバーになるように加工する工程と、(3)開口部側からマスク材料を蒸着し、穴の内部にマスク蒸着物を形成する工程と、(4)レジスト上に蒸着されたマスク材料をレジストと共にリフトオフする工程と、(5)マスク蒸着物をマスクとして農素系材料基板をエッチングし、農素系材料突起を形成する工程と、を含む。

$[0 \ 0 \ 1 \ 0]$

本発明の第1の炭素系材料突起の形成方法によれば、開口部から奥側に向かって逆テーパーになるように形成されている穴の開口部側からマスク材料を蒸着するので、突起先端が鋭角でアスペクト比が高いマスク蒸着物を規則正しく形成できる。

また本発明の第1の炭素系材料突起の形成方法では、炭素系材料突起が、所定の配置規則に従って複数個形成されており、その個々の投影径は300nm以下であり、その存在する密度は4個/ μ m²以上であることも好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

また本発明の第1の炭素系材料突起の形成方法では、炭素系材料突起は円錐状であることも好ましい。

[0013]

また、本発明の第2の炭素系材料突起の形成方法は、(1)炭素系材料基板上に、シリコン系窒化膜(SiN $_X$:0< $_X$ < $_1$ ・33)又はシリコン系窒化酸化膜(SiO $_X$ N $_Y$:0< $_X$ <2、0< $_X$ <1・3)を形成する工程と、(2)前記炭素系材料基板上に形成された前記シリコン系窒化膜又は前記シリコン系窒化酸化膜の上にレジストを塗布し、フォトリソグラフィー又は電子線露光によって前記レジストをドット状に成形し、前記レジストをマスクとして前記シリコン系窒化膜又は前記シリコン系窒化酸化膜を加工する工程と、(3)前記シリコン系窒化膜又は前記シリコン系窒化酸化膜をマスクとして前記炭素系材料基板をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程と、を含む。

$[0\ 0\ 1\ 4\]$

本発明の第2の炭素系材料突起の形成方法によれば、炭素系材料突起をエッチングする ためのマスクとしてシリコン系窒化膜又はシリコン系窒化酸化膜を用いるので、微小で且 つ位置寸法精度の高いマスクを規則正しく形成できる。

[0015]

本発明の第1の炭素系材料突起は、先端径が100nm以下であり、突起密度が4個/μm²以上であり、所定の配置規則に従って並んでいる炭素系材料突起であって、該突起 先端は突起根元に比べて細くなっている。

[0016]

また、本発明の第2の炭素系材料突起は、略円錐状に形成され、所定の配置規則に従って複数形成され、頂角が39度以下である。

$[0\ 0\ 1\ 7\]$

また、本発明の第2の炭素系材料突起では、先端径が50nm以下であり、突起高さの均一性が±5%以内であることも好ましい。なお、ここでいう突起高さの均一性とは、複数の突起の平均高さ(または、突起高さの設計値)を基準としたときの、突起高さの分布範囲(誤差範囲)を意味する。

[0018]

また、本発明の第2の炭素系材料突起では、突起密度が4個 $/\mu$ m²以上であることも好ましい。

【発明の効果】

$[0\ 0\ 1\ 9\]$

本発明の炭素系材料突起は若干の先端径を犠牲にすれば、非常に高さ均一性が良いことが作製原理上から理解できる。また、尖る中心は突起の中心軸からぶれていないので、デバイスを作製する場合も再現性がよい。さらに微小サイズであるので、高密度にエミッタを並べることができ、電流密度をこれまで以上に大きくできる。突起のアスペクト比を大きくすることと高密度にすることが同時にできる。先端の中心軸の精度、高さバラツキが極めて小さいなどの特徴があり、電子放出特性に大きく効果を発揮する。このような均一な突起は電子放出素子、原子プローブ、近接場光プローブにおいて特に重要な部品となり得る。このような電子放出素子は、電子銃、電子管、真空管、フィールド・エミッション・ディスプレイ(FED)などに応用可能である。また、このような原子プローブや近接場光プローブは、STM、AFM、SNOM等やこれらの原理を用いた電子機器に応用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0020]

本発明の知見は、例示のみのために示された添付図面を参照して以下の詳細な記述を考慮することによって容易に理解することができる。引き続いて、添付図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。可能な場合には、同一の部分には同一の符号を付して、重複する説明を省略する。

$[0 \ 0 \ 2 \ 1]$

本実施形態の農素系材料突起の形成方法について説明する。まず、図1(a)に示すように、ダイヤモンド基板10上にレジスト11(フォトレジストあるいは電子線用レジスト)を塗布し、側壁12bが開口部12a側からみて若干逆テーパー型になるようにレジストに微細な穴12を開けた。電子線用レジストの場合、ポジ型のレジストで逆テーパーの側壁は実現しやすいので、より有効である。

$[0 \ 0 \ 2 \ 2]$

その後、図1(b)に示すように、蒸着により金属13(マスク材料)をレジスト膜厚よりも少なめに形成する。この場合、穴12が埋まるまで蒸着すると穴12の内部にできた蒸着物14(マスク蒸着物)はほぼ円錐状の突起となる(図1(b)の下段参照)。穴12が埋まるまでに蒸着をやめてもよく、その場合は蒸着物14は円錐台となる(図1(b)の上段参照)。その後、レジスト剥離液などで、レジスト11を剥離、除去して、規則正しく配列した突起のマスクとなる。マスク材料は剥離液などでエッチングされない材質が好ましい。

$[0\ 0\ 2\ 3]$

その後、円錐あるいは円錐台の蒸着物をマスクとして(図2(a)参照)、ダイヤモンドをエッチングする。その結果、ダイヤモンドの円錐の微小な突起(炭素系材料突起)を形成できる(図2(b)参照)。マスクの形状が円錐あるいは円錐台であることが重要であり、その形状に転写して、ダイヤモンドの円錐突起などが形成される。また、マスク材料とダイヤモンドのエッチング選択比が大きいことが好ましい。それは突起の背が高くなり、鋭角な突起を形成することができるからである。

$[0\ 0\ 2\ 4]$

例えば、マスク材料としてAu、Mo、Wなどが利用できる。ただし、ダイヤモンドのエッチングは酸素を含むガスである必要がある。 $ArやN_2$ を多く含むガス(10%以上)はあまり好ましくない。それはマスク材料が早く小さくなり、選択比が大きくならず、突起の角度も45度以下の小さい値が得られないからである。

[0025]

また、リフトオフを行うレジストはダイヤモンドの上に直接形成することもできるが、その間に下敷きのための金属などを形成しておいてもよい。それはダイヤモンドの導電性が低くて、チャージアップの恐れがある場合に、利用すると効果がある。微細加工精度向上にはチャージアップしないことは重要である。また、マスクとなる突起材料とダイヤモンドの密着性を向上する場合も効果がある。しかしながら、突起を形成後、下敷きのための金属を除去することが必要である。

[0026]

従って、マスク材料が除去されず、下敷き材料が除去される条件があることが必要となってくる。マスク材料がAuで下敷き材料がTiやMoという選択などはこの条件を満たす。マスク材料はAuやPtのように薬品耐久性のある材料は有効である。マスク材料はリフトオフで形成されるので、基本的にどのような材料でも作製できる。

$[0\ 0\ 2\ 7\]$

マスク材料としては、シリコン系酸化物(例えばSi〇 $_2$ やSiО $_x$)、シリコン窒化酸化物(例えばSiО $_x$ N $_y$)、或いはシリコン窒化物(例えばSiN $_x$)なども利用できる。これらのマスク材料の形成方法はEB蒸着法などが有効である。ここで、SiО $_x$ の $_x$ は 0 < $_x$ < 2 であり、SiО $_x$ N $_y$ の $_x$ と y は $_x$ = $_x$ × 1、 y = (1 - $_x$) × y 1、0 < $_x$ 1 < 2、0 < $_x$ 1 < 1・3 3、0 < $_x$ < 1 であり、SiN $_x$ の $_x$ は 0 < $_x$ < 1・3 3 を満たす数値であることが好ましい。

[0028]

ここで、具体的にマスク材料を例示しながら、本突起マスクの形成方法を説明する。図1(a)に示しているように、まず、ダイヤモンド基板10上にレジスト11を塗布し、電子線露光によってテーバー付き欠12を開ける。そこに、AuあるいはMoを金属13蒸着し、次第に先端が細くなる形状を形成する(図1(b)参照)。この突起を形成する方法については基本的には既に周知の技術であるが、非常に微細に(300nm以下に)形成することはこれまでになされていなかった。

[0029]

それをダイヤモンドなどのエッチングのマスクとすることも検討された例はなかった。 非常に尖った突起状のマスクはその下部にできる突起状のダイヤモンドを形成するよいマスクとなる。しかも、突起角度が低い場合でも、選択比の調節によってダイヤモンドの突起の角度を制御できることは重要である。

[0030]

微細に加工された突起をマスクとしてダイヤモンドを CF_4 を微量に添加した酸素ガス中でエッチングして、マスクサイズで先端がマスクサイズよりも微小なサイズの突起を形成した(図2(b)参照)。できたダイヤモンドの突起は先端が細くなったアスペクト比の2以上の背の高い突起である。突起先端中央の中心部分の精度は非常によく高さの精度もよいダイヤモンド突起が形成できる。

$[0\ 0\ 3\ 1]$

本ダイヤモンド突起はマスクのサイズに依存するので、μmサイズのものも作製可能で

ある。しかしながら、300nm以下のサイズの突起を形成することできることが重要である。それは以下の理由による。

[0032]

 1μ mサイズの大きさのマスクを削って、先端が100 n m以下のものを形成することを考えると、マスクが削られる際に徐々に精度が落ちてくる。エッチング精度を10%以上の精度でも先端径と同じ程度の誤差を生じてしまう。5%以上の誤差精度にするためには、0.5%以上のエッチング精度が必要である。これは現実的には困難である。

[0033]

一方、マスクサイズが300nm以下のサイズであれば、エッチング誤差が10%でも100nmの先端を形成するのに30%の誤差ですみ、エッチング誤差を1%にすれば、3%の誤差を実現する。これなら実現可能である。従って、本エミッタはマスクの効果は300nm以下のものとなる。

$[0\ 0\ 3\ 4\]$

このような突起型マスクを使って、ダイヤモンドをエッチングすると、非常に細い先端のとがった突起が形成でき、しかも、全体の幅のサイズが300nmよりも小さいにもかかわらず、非常に位置精度もよく形成できることがわかった。

[0035]

突起マスクのアスペクト比(高さ/直径)はエッチング選択比と関係しているので、低くとも利用できる。できたダイヤモンドの突起がアスペクト比が2以上であることが好ましい。

[0036]

実際に微小なサイズの突起を形成すると、マスクの直径を150nmにし、ダイヤモンドの突起を形成すると、太さ150nmの先端径10nm以下の突起を形成することができた。このような微小突起は $1\mum$ 角に4個の突起を形成することができた。

[0037]

本方法ではダイヤモンドと突起材料の選択比が大きく取れるので、非常にアスペクト比の高い突起を形成することができた。先端にマスクが残るようにエッチングをやめても、マスクサイズ自体が100nm以下と非常に小さいものを形成できる技術であるので、先端はおのずとマスクサイズ以下となり、非常に小さい先端を形成でき、高さバラツキも基板の表面粗さ程度に小さくすることができる。

[0038]

次に、エミッタ密度に関して高密度化が重要である理由について以下に述べる。 $1~\mu$ m 径の突起を形成したとき、エミッタ高さは少なくとも $2~\mu$ m 以上となり、エミッタ密度は 突起間隔も勘案して、せいぜい 2~5~0, 0~0~0 個 / m m 2 である。これは $1~\mu$ から安定して出せる電流を $0.~1~\mu$ Aとして、 2~5~m A / m m 2 となる。熱陰極材料を含む従来材料での放出電流密度は 1~0~0~m A / m m 2 程度であったことを考えると少し足りないものである。

[0039]

しかし、300nm径以下の突起を形成すると、突起間隔は500nmとでき、エミッタ密度は1,000,000個/mm 2 以上まであげられる。そうすると、電流密度は100mA/mm 2 以上にもなり、従来材料以上のものを形成することができるようになる。従って、 1μ m角内に4本以上のエミッタを形成することはこれを境に有意義なデバイスを形成できることになる。これまでは、そのような密度のエミッタを形成する方法は提案されていなかった。さらに、200nm径以下であるなら、 1μ m角内に6.25本以上となり、明らかに有効である。

$[0 \ 0 \ 4 \ 0]$

ここで、ダイヤエミッタはアスペクト比の高い突起で、規則性をもって配列しているものをさしている。なぜなら、アスペクト比1以下の低いものはゲート電極を有する構造とした場合と基板と間で大きな容量を発生し、高周波動作の妨げとなる。また、セルフアラインでゲートを作製する場合も、背が低いとエミッタ周辺に穴を開けることが困難となる

からである。また、ランダムな物も好ましくない。なぜならランダムなものは電流値の局部集中が防げず(電流に均一分散が設計できない)、大電流を出そうとする場合には、あまり意味を成さないからである。

$[0 \ 0 \ 4 \ 1]$

以上のような、エミッタを形成するためには本発明のマスクを用いてダイヤモンドを酸素を含むドライエッチングで加工することによって得ることができる。

$[0\ 0\ 4\ 2]$

微細突起を実現するためには基板の平坦性は非常に良好なものである必要がある。成長したままの多結晶ダイヤモンドでは到底所望のものは得ることができない。100nmより小さい平坦性が必要であることは形成しようとする突起のサイズ $1\mu m$ から容易に類推でき、200nm+イズの突起も形成可能であるので、好ましくは20nmより小さい平坦性が必要である。数nmの基板平坦度を実現することは可能であるので、この基板を使うことは有益である。このような平坦性を有する基板は単結晶である方が形成しやすいが、多結晶であってもかまわない。

[0043]

さらに、突起自体はキャリアが消滅せずに先端まで到達する必要があることから、単独の単結晶であることが好ましい。これまでのサイズの突起では多結晶よりも、単結晶の方が好ましいのは突起中に粒界が含まれるためであるが、本発明の突起は非常に小さいものであるために、多結晶であってもかまわない。ただし、突起のサイズよりも大きな粒径の多結晶であることが好ましいのは前記の理由による。同じ理由で単結晶以外にも高配向の多結晶ダイヤモンドはランダムな配向の多結晶より好ましいし、ヘテロエピタキシャル基板はさらにより好ましい。

[0044]

以上の説明はダイヤモンド基板でなくとも、非常に高い平坦性(100nm以上、好ましくは20nm以上の平坦性)を有する炭素系材料、例えば、DLC、a-CN膜、a-C膜、CNT/SiC、グラファイト/SiCに適用できる。

[0045]

以上、リフトオフを用いた形成方法について説明しながら、300nmサイズの微細突起が1μm角に4個以上の高密度に形成することの有効性を述べた。次に、リフトオフを用いずに、エッチング加工を用いてマスクを形成する炭素系材料突起の形成方法について述べる。

$[0\ 0\ 4\ 6]$

まず、図3(a)(平面図)及び図3(b)(断面図)に示すように、ダイヤモンド基板10上にシリコン系窒化膜(又はシリコン系窒化酸化膜)15を成膜する。ここで、膜15に用いられるシリコン系窒化物SiN $_{X}$ の $_{X}$ は0 $_{X}$ 15を成膜する。ここで、膜15に用いられるシリコン系窒化物SiN $_{X}$ 2 $_{X}$

$[0 \ 0 \ 4 \ 7]$

その後、図3(c)(平面図)及び図3(d)(断面図)に示すように、膜15上にレジスト(フォトレジストあるいは電子線用レジスト)を塗布し、フォトリソグラフィー又は電子線露光によってドット状(略円形が好ましいが、他の形状でもよい)のレジストバターン16を形成する。このとき、ドット状のレジストバターン16を所定の配置規則に従って複数形成する。その後、図3(e)に示すように、ドット状のレジストバターン16をマスクとして、膜15をドライエッチングにより加工する。エッチングガスとしては、CF4、CHF3、C2F6、SF6ガスなどを用いるとよい。なお、ドット状バターンにエッチング加工された膜15の立体形状は、本実施形態では円柱状となっているが、円錐状や円錐台状でもよい。

[0048]

その後、ドット状パターンにエッチング加工された膜15をマスクとして、ダイヤモンド基板10をエッチングする。その結果、ダイヤモンドの円錐の微小な突起(炭素系材料突起)を形成できる(図3(f)及び図3(g)参照)。このとき、図3(f)に示すように、膜15が残った状態でエッチングを終了してもよい。この場合、円錐台状の炭素系材料突起が形成される。また、図3(g)に示すように、膜15が完全に除去されるまでエッチングを行っても良い。この場合、先端の尖った円錐状の炭素系材料突起が形成される。

$[0 \ 0 \ 4 \ 9]$

本発明者らは、非常に微細なマスクを精度よく形成することができるという条件と、炭素系材料(本実施形態ではダイヤモンド)をエッチングする際にマスク材料の縦方向と横方向のエッチングを制御できるという条件との両方が整えば、微細な鋭い尖鋭突起を形成できることを更に見出した。そして、ダイヤモンドに対してその両方の条件を満たすマスク材料として、シリコン系窒化膜(SiN $_X$ 膜)或いはシリコン系窒化酸化膜(SiO $_X$ N $_Y$ 膜)が好適であることを見出した。なお、シリコン酸化膜(SiO $_X$ 膜)では両方の条件を満たすことができなかった。

$[0\ 0\ 5\ 0]$

シリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜が両方の条件を満たすことができる要因として、紫外光の透過率が低いことや非晶質であることが有利に作用していると思われる。すなわち、フォトリソグラフィー技術では紫外感光性を利用して微細なパターニングを行うが、マスク材料に紫外光透過性があると紫外光が隣のパターンにもれるため、パターニングの精度が落ちる。これに対して、シリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜は紫外光の透過率が低いため、高い精度でパターニングを行うことができる。なお、シリコン系酸化膜では、紫外光透過性によって微細パターニングが困難となる。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

また、マスク材料の条件としては、上記の他にも、ダイヤモンドとのエッチング選択比が取れる(すなわち、マスク材料のエッチング速度がダイヤモンドのエッチング速度よりも小さい)とともに、レジストとのエッチング選択比が大きく取れる(すなわち、マスク材料のエッチング速度がレジストのエッチング速度よりも充分に大きい)ことも重要な条件である。 SiO_2 はダイヤモンドのマスク材料としては前者の条件を満たすことはできたが、後者の条件を満たすことが困難であった。一方、上記組成のシリコン系室化膜及びシリコン系室化酸化膜はこれらの条件を充分満たし、非常に良好なマスクとしての役割を果たすことを見出した。

[0052]

また、更なる条件として、マスク材料の膜質が非晶質であることが挙げられる。マスク 材料が結晶質である場合、マスクに対するエッチング速度に異方性が生じ、マスクの寸法 や形状を均一に形成することが困難となる。結晶質であると粒界が存在することもその要 因である。非晶質であれば、粒界もなく均一な寸法及び形状でマスクを形成できる。上記 組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜はこの条件を満たしている。

[0053]

また、前述したように、上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜は、レジストをマスクとしてドライエッチングできることが一つの大きな特徴である。上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜はCF4を含む酸素ガス中でエッチング条件を見出すことができ、レジストをマスクとしてエッチング加工できるという条件を満たしている。レジストのバターニングにはフォトリソグラフィー技術を用いてもよく、電子線リソグラフィー技術を用いてもよい。いずれにしても、レジストマスクのサイズを揃えることができ、任意に配列させることができるので、有効である。一方、SiO2膜はドライエッチングであってもレジストとの選択比が大きく取れない(すなわち、SiO2膜のエッチング速度がレジストのエッチング速度よりも充分に大きくない)。従って、非常に薄い膜しかバターニングできない。或いは、円柱形状のバターニングができない。その

ようなマスクでは、尖鋭な炭素系材料突起が形成できないことがわかった。

$[0\ 0\ 5\ 4]$

なお、金属は、レジストをマスクとしてエッチング加工できる材料が多いので、上記した条件(レジストとの選択比が大きく取れる)は満たしているが、以下に説明する条件を満たせない。

$[0\ 0\ 5\ 5]$

上記組成のシリコン系窒化膜及びシリコン系窒化酸化膜からなるマスクは、ダイヤモンドなどの農素系材料をエッチングする際に横方向のエッチングが進み、マスク自体が円錐状又は円錐台状となるので、ダイヤモンドの突起を円錐状又は円錐台状に加工することできる。また、マスクに対するエッチング速度はダイヤモンドに対するエッチング速度はダイヤモンドに対するエッチング速度でで、ダイヤモンド突起を持つ円錐形状に加工するでとができる。なお、この頂点の角度や突起を頂点を持つ円錐形状に加工するによいでで、変化でではシリコン系窒化酸にマスクにはで、金属できる。このように、シリコン系窒化酸ではシリコン系窒化酸にマスク自体ので、物のマスクが円柱形状であっても、ダイヤモンドをエッチングする際に対して、のエッチングが進み、円錐形状のダイヤモンド突起が形成されることができるに対して、金属材料を用いたマスクではダイヤモンドのエッチングの際に横方にないたがされないものが多く、図3に示した製法ではダイヤモンド突起が円柱状となって、対料(ダイヤモンド基板10)に対する横方向のエッチングが見かけ上進むこととなり、材料(ダイヤモンド基板10)に対する横方向のエッチングが見かけ上進むこととなり、日錐形状または円錐台状のダイヤモンド突起を形成することができる。

[0056]

実際に微小なサイズのダイヤモンド突起を形成すると、マスクとしてSiNを用いた場合には、後の実施例に示すように、先端径が40nm以下、頂角が32。以下、突起高さの均一性が±3%以下のダイヤモンド突起を形成することができた。そして、このような微小突起を 1μ m角に4つ形成することができた。また、マスクとしてSiONを用いた場合には、後の実施例に示すように、先端径が50nm以下、頂角が39。以下、突起高さの均一性が±5%以下のダイヤモンド突起を形成することができた。そして、このような微小突起を 1μ m角に4つ形成することができた。

$[0 \ 0 \ 5 \ 7]$

以上に説明したように、シリコン系窒化膜又はシリコン系窒化酸化膜をマスクとして用いる炭素系材料突起の製造方法によれば、円柱形状のマスクであっても、位置寸法精度に優れ、且つ先端が非常に鋭い微細なダイヤモンド突起を形成することができる。また、ダイヤモンドをエッチングする際のエッチング条件を調整することにより、マスクとダイヤモンドとの間のエッチング速度比を制御できるので、マスク側面の傾斜角を任意に設定でき、ダイヤモンド突起の円錐の頂角を制御できる。なお、SiO2ではレジストをマスクしてエッチングされにくいことから、強いてエッチングするとマスク側面の傾斜が大きくなり過ぎることがわかった。その場合、ダイヤモンドに対する横方向のエッチング速度が早過ぎて、高く且つ径が小さいダイヤモンド突起は形成されず、形成されたダイヤモンド突起の頂角が非常に大きくなり(例えば44度以上)、エミッタとして利用し難いものとなる。このようなことからも、頂角が小さいダイヤモンド突起を形成できるシリコン系窒化酸化膜はマスク材料として好適であることが見出された。

【実施例1】

[0058]

研磨によって数 n m 以下に平坦化した高圧合成単結晶ダイヤモンド基板(100)および C V D 多結晶ダイヤモンドウェハー基板を用意し、電子線リソ用レジスト塗布を行い、電子線露光を行い、逆テーバー型の穴を形成した(図1(a)参照)。その上にAu、Mo、PtおよびA1を蒸着し、その後レジストを除去し、金属をリフトオフした(図1(c)参照)。これをマスクとして、ダイヤモンドをエッチングすると、図4(a)、図4(b)に示すような非常に鋭角なダイヤモンドができた。図4(a)の突起は円錐台マスクによって形成されたもの。あるいは円錐マスクによって形成し、マスク材料がなくなら

ないうちにストップした形状である。図4(b)の突起は円錐マスクの最後までエッチングし、尖らせた形状である。非常に微細な尖鋭突起を形成できた。材料の違いによって、 突起の角度が異なるが、ほぼ同様な形状が形成できた。メタルとできた形状については図 5にまとめた。

[0059]

マスクの突起は同じような形状のものができたので、ダイヤモンド突起も精度のバラツキが少ないものができた。マスクが残っているまま途中でエッチングを止めると、先端径は大きいが、高さバラツキの非常に少ない(基板のラフネスに対応する程度の)突起を形成することができた。

[0060]

単結晶基板、多結晶ウェハー基板での突起の違いはなかった。エッチングされた表面が 単結晶基板の方が平坦であったぐらいである。

【実施例2】

[0 0 6 1]

研磨によって数 n m以下に平坦化した高圧合成単結晶ダイヤモンド基板(100)、C V D 多結晶ダイヤモンドウェハー基板およびS i C 基板を用意し、それらの基板に不活性ガス、窒素をイオン注入を行ったもの、その試料を真空中で高温中で処理したものを用意した。これらの表面にはグラファイトと思われる導電性の黒い層が形成できた。それらの表面にはグラファイトと思われる導電性の黒い層が形成できた。それらの表材料をエッチングすると、図 4 (a)、図 4 (b)に示すような非常に鋭角な農素系材料をエッチングによって表面の農素系材料が除去されたので、再度した。不可能はメタル(A 1)を被覆して形成した。一部にはメタル(A 1)を被覆して形成した。神法で、導電性の農素系材料を形成した。一部にはメタル(A 1)を被覆して形成は、導電性の農素系材料の突起があるものとないもので、明らかに電子放出特性に効果が現れ、変に対象の形成が重要であることがわかった。尚、図 6 においては、(A)~(G)が、導電性農素系材料形成、突起形成、導電性農素系材料形成としたもの、(H)が、導電性農素系材料形成、突起形成、4 1 被覆(先端露出)としたものを示している。また、電極間隔は 1 0 0 μ m である。

【実施例3】

$[0\ 0\ 6\ 2]$

研磨によって数 n m以下に平坦化した高圧合成単結晶ダイヤモンド基板(100)および C V D 多結晶ダイヤモンドウェハー基板を用意し、電子線リソ用レジスト塗布を行い、電子線露光を行い、逆テーバー型の穴を形成した(図 1 (a) 参照)。その上にS i 0 2 を原料として E B 蒸着法でS i 0 3 膜を蒸着し、その後レジストを除去し、S i 3 以渡を 3 以 4

【実施例4】

$[0\ 0\ 6\ 3\]$

研磨によって数 n m以下に平坦化した高圧合成単結晶ダイヤモンド基板(100)および C V D 多結晶ダイヤモンドウェハー基板を複数用意し、各基板上に、C V D 又はスパッタリングにて、シリコン系窒化酸化膜(S i O N 膜)又はシリコン系窒化膜(S i N 膜)を成膜(膜厚は $0.2 \sim 1.0 \mu$ m)し、その上にフォトリソグラフィーまたは電子線露光にてレジストパターンを形成した。なお、比較のため、シリコン酸化膜(S i O 2 膜)も別の基板上に形成し、その上にレジストパターンを形成した。また、他の炭素系材料基

板としてカーボンナノチューブ(CNT)/SiC基板を用意し、この基板上にもSiON膜を形成し、その上にレジストパターンを形成した。次に、レジストパターンをマスクとして、CF4、CHF3、C2F6、SF6ガスなどを用いてSiON膜、SiN膜、及びSiO2膜をそれぞれエッチングし、基板をエッチングするためのマスクを形成した。いずれのガスを用いた場合でも、SiON膜及びSiN膜を円柱ドット状のマスクに精度よく加工することができた。しかし、SiO2膜を円柱ドット状に精度良く加工することは困難であった。

$[0\ 0\ 6\ 4\]$

そして、円柱ドット状のマスクを介してダイヤモンドウェハー基板及びCNT/SiC基板をエッチングした。このとき、〇2及びCF4ガス(CF4/〇2=1%)を用いたRIE(電力密度 0. 04 \sim 0. 05 W/mm 2 、圧力:1 \sim 5 Pa)によって基板をエッチングすると、マスクとしてSiN膜又はSiON膜を用いた場合には、図8(a)~図8(c)及び図9に示すような非常に微細で尖鋭な(先端径 \le 50 nm)円錐状の炭素系材料突起を形成できた。なお、図8(a)は、マスクとしてSiN1.3を用いて形成された、所定の配置規則に従って並んだ複数の炭素系材料突起を示すSEM写真である。図8(c)は、図8(a)の炭素系材料突起の方ちの一つを拡大したSEM写真をある。図8(c)は、図8(b)の炭素系材料突起の先端部分を更に拡大したSEM写真である。図8(c)は、図8(b)の炭素系材料突起の光端部分を更に拡大したSEM写真である。図9は、マスクとしてSi〇0.2 N 0. 6を用いて形成された炭素系材料突起を示すSEM写真である。非常に微細な尖鋭突起を形成できた。また、同一基板上の個が少ない高精度の炭素系材料突起を形成できた。なお、基板をエッチングする前にレジストを除去した場合と除去しない場合とで同様の形状のダイヤモンド突起を形成できた。

[0065]

他方、マスクとして SiO_2 を用いた場合には、図10に示すような鋭くないダイヤモンド突起しか形成できなかった。なお、図10は、マスクとして SiO_2 を用いて形成されたダイヤモンド突起を示すSEM写真である。

[0066]

図11は、本実施例におけるマスクの材料組成(J)~(U)と、マスクの材料組成(J)~(U)に応じて形成された炭素系材料突起の最大径(突起サイズ)、先端径、頂角(頂点角度)、突起高さの均一性、エミッタの電流密度、及び突起密度(エミッタ密度)を示した図表である。図11から、マスク材料のSiが微量でも窒化されることによって、頂角が39。以下の尖鋭な炭素系材料突起が形成されやすくなることがわかった。また、尖鋭な炭素系材料突起は先端径が50nm以下と小さく、電流密度も大きくなることがわかった。尖鋭な炭素系材料突起の形成は高密度(4個/μ m 2 以上)のエミッタの形成に繋がり、高密度のエミッタは高電流密度を得やすいことがわかった。また、突起高さの均一性(それぞれの突起の高さの誤差範囲)が±5%以下と小さくなることがわかった。

【実施例5】

[0067]

[0068]

図13は、マスク材料(SiN_{1.3}又はSiO_{0.5}N_{0.6})と、エッチング条件

(1) \sim (4) との組み合わせに応じて形成されたダイヤモンド突起の先端径、頂角(頂点角度)、突起高さの均一性、及びエミッタの電流密度を示した図表である。図13から、マスク材料とエッチング条件との組み合わせを選択するによって、ダイヤモンド突起の頂角が制御でき、エミッタの電子放出特性(電流密度)を望ましい特性にできることがわかった。また、頂角が小さいほどエミッタ電流密度も大きくなる傾向が明らかとなった。なお、本実施例におけるエミッタ密度は、図13に示したマスク材料及びエッチング条件の組み合わせのそれぞれにおいて同じ4個/ μ m²となった。

【図面の簡単な説明】

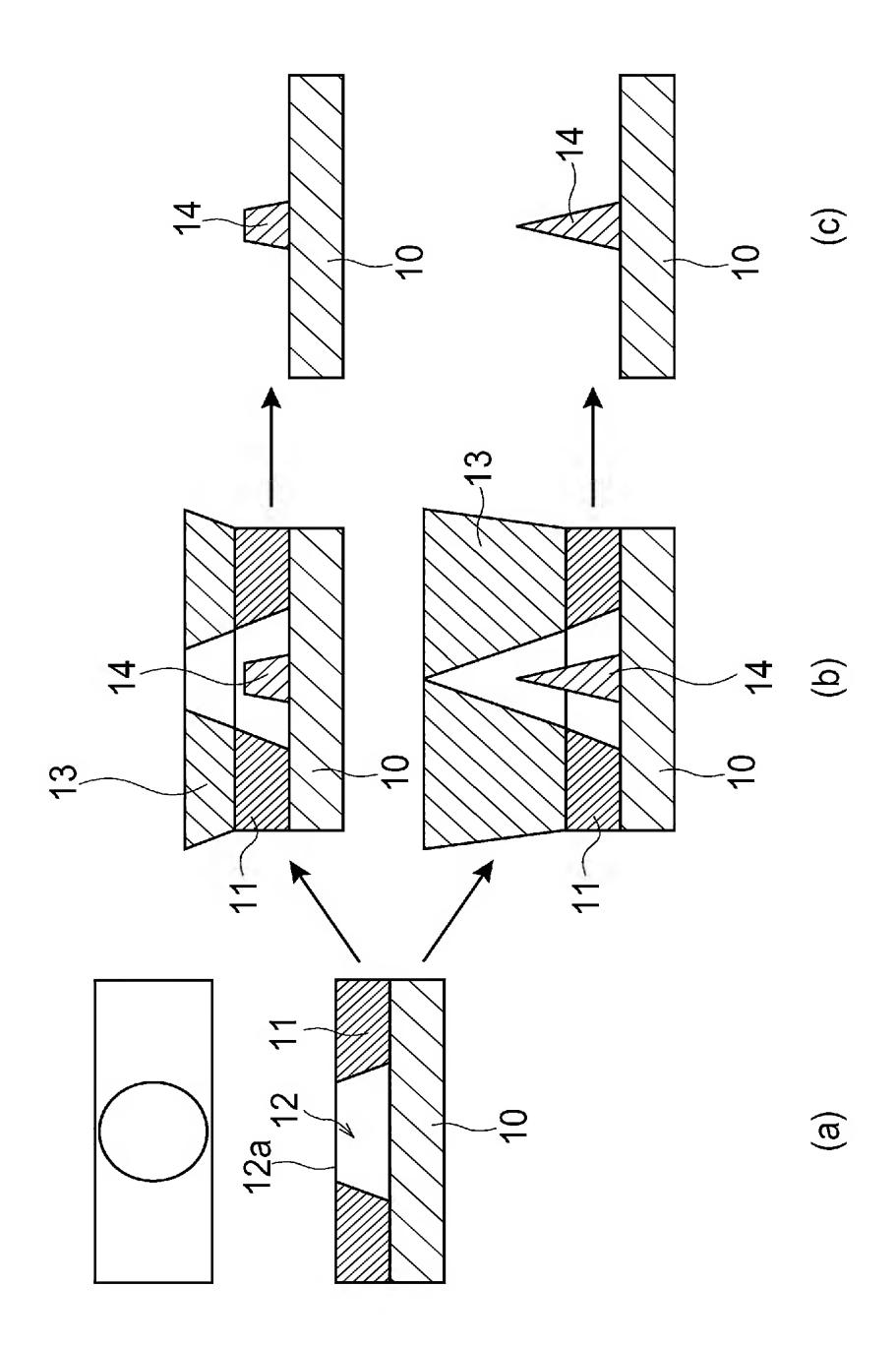
$[0\ 0\ 6\ 9\]$

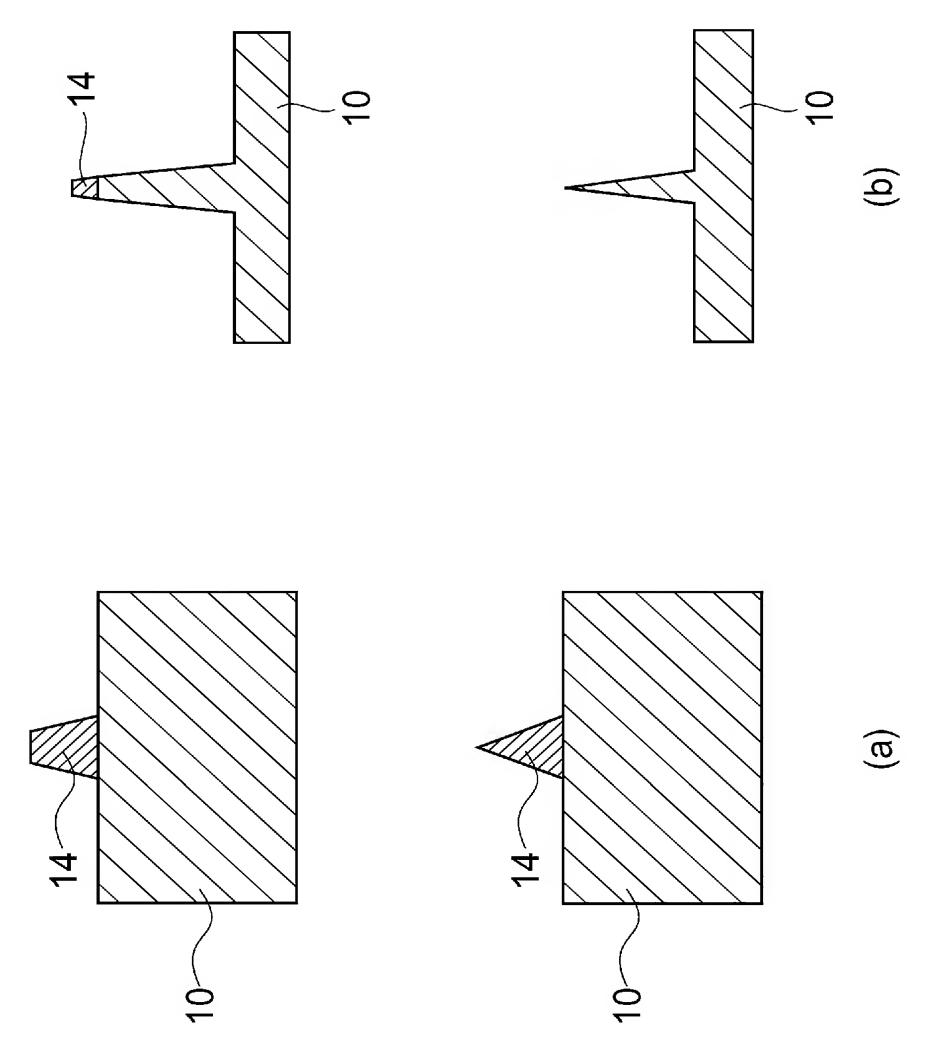
- 【図1】本実施形態の微小突起マスクの形成方法を説明する図である。
- 【図2】本実施形態の微小突起マスクの形成方法を説明する図である。
- 【図3】本実施形態の微小突起マスクの別の形成方法を説明する図である。
- 【図4】本実施形態の微小突起マスクにより形成した突起を説明する図である。
- 【図5】形成された突起を説明する図である。
- 【図6】形成された突起と特性を説明する図である。
- 【図7】形成された突起を説明する図である。
- 【図8】形成された突起を説明する図である。
- 【図9】形成された突起を説明する図である。
- 【図10】形成された突起を説明する図である。
- 【図11】形成された突起と特性を説明する図である。
- 【図12】 突起を形成する条件を説明する図である。
- 【図13】形成された突起と特性を説明する図である。

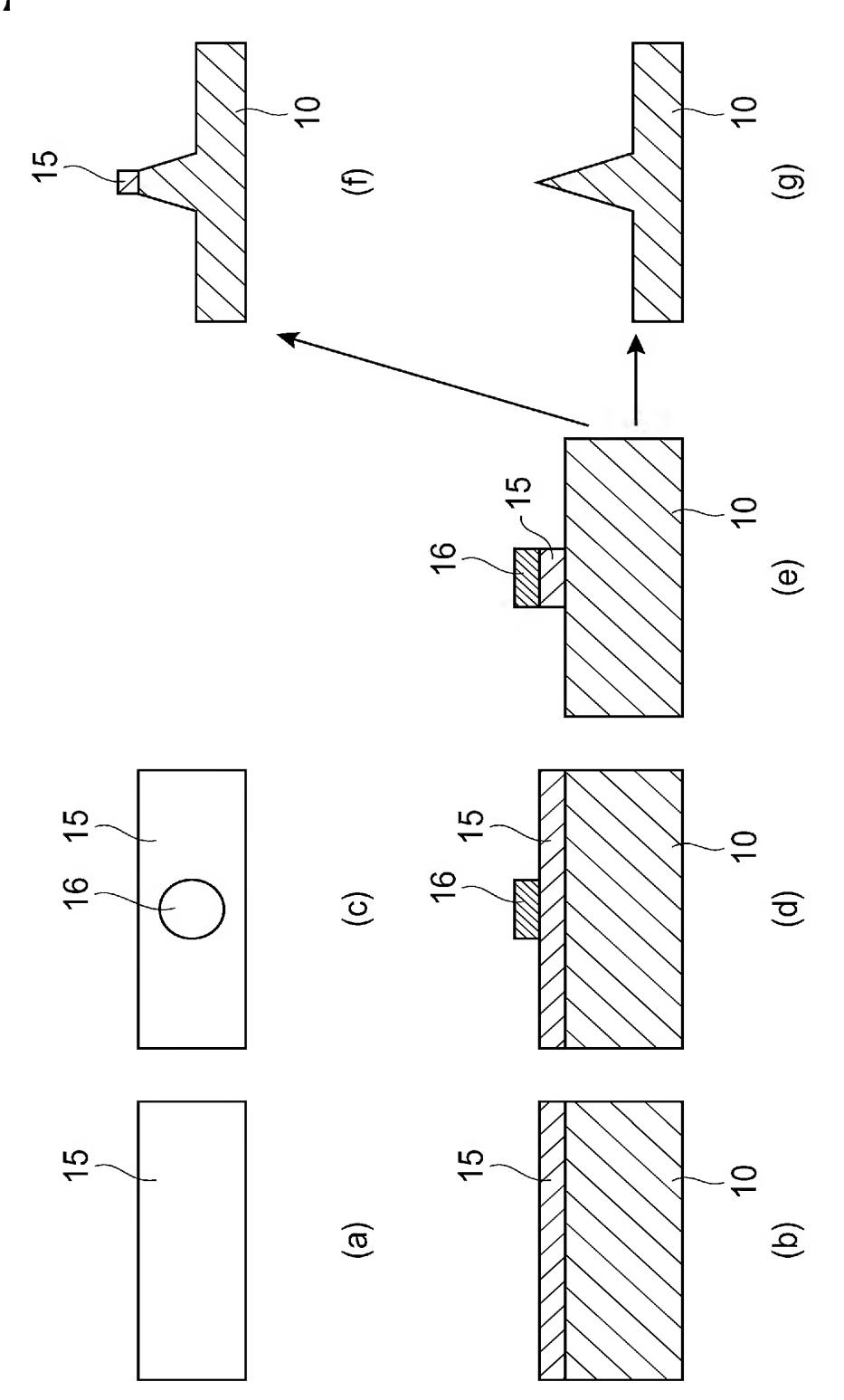
【符号の説明】

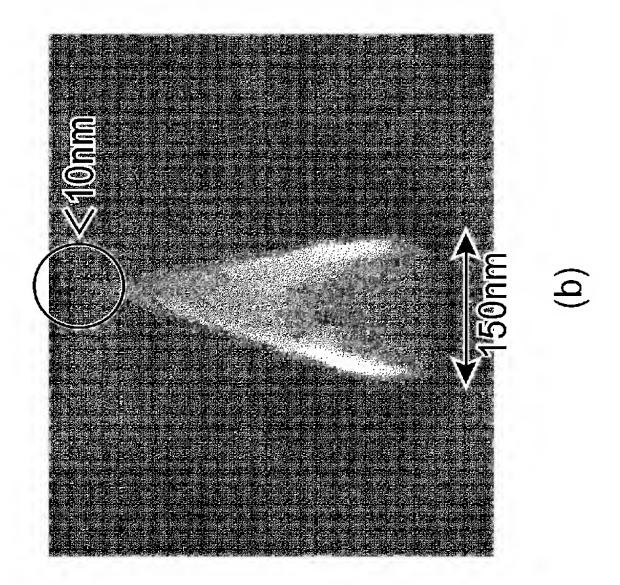
$[0 \ 0 \ 7 \ 0]$

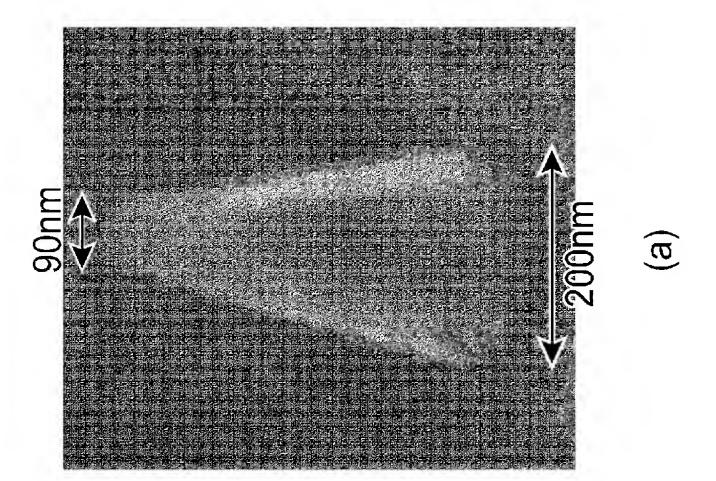
10…ダイヤモンド基板、11,16…レジスト、12…穴、13…金属、14…蒸着物、15…シリコン系窒化膜又はシリコン系窒化酸化膜。







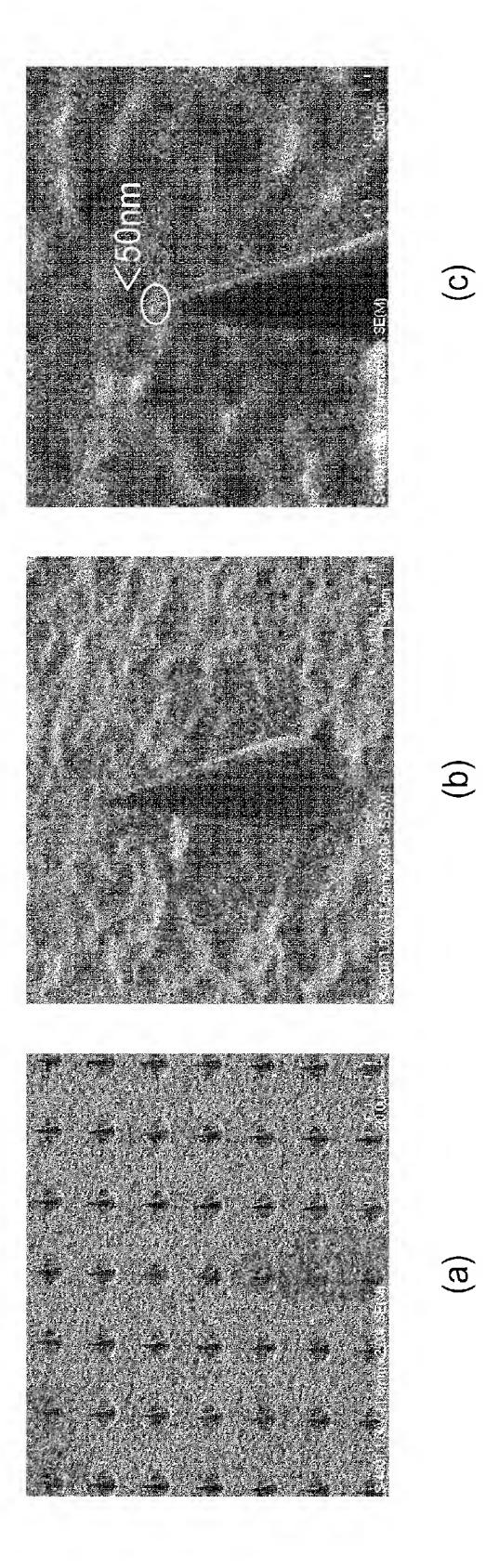


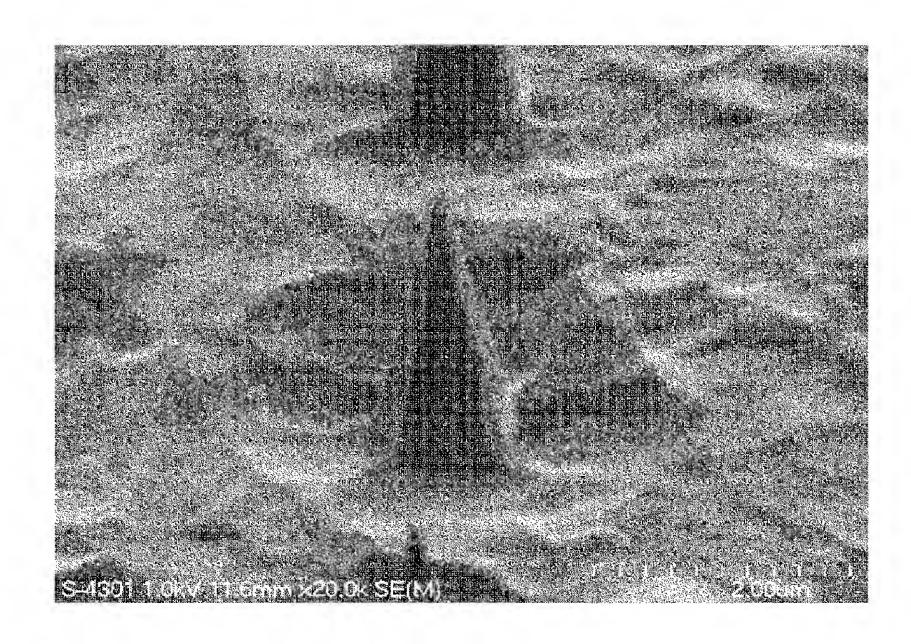


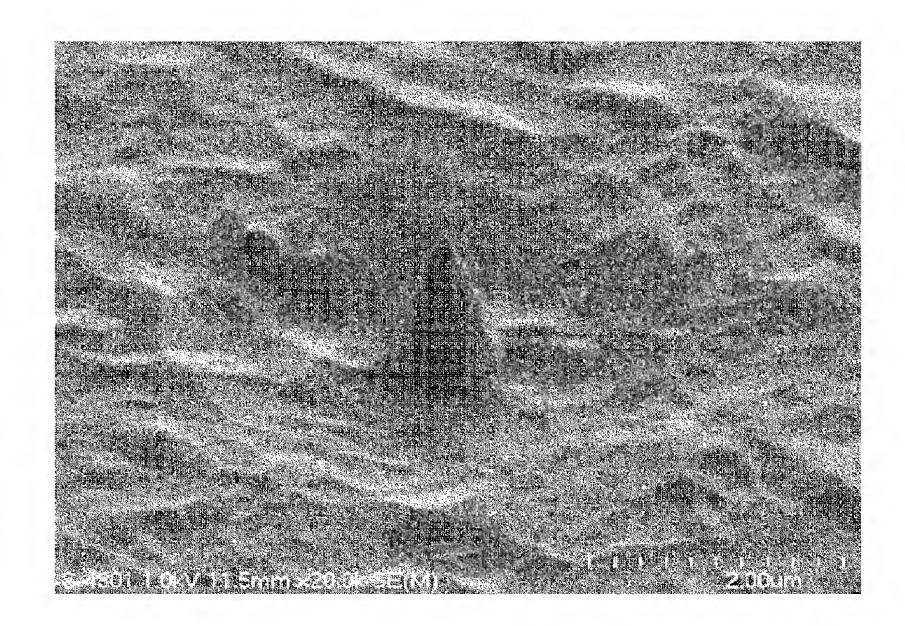
	Au	Мо	Pt	Al
突起形状				
先端突起角度(度)	30	40	15	10
アスペクト比	4	2.5	4	5

	試料の形成方法	平板試料の しきい値電圧	突起試料の しきい値電圧
(A)	ダイヤモンドへNイオン注入(150keV、10 ¹⁵ cm ⁻²)試料	>3kV	1000V
(B)	ダイヤモンドへArイオン注入(150keV:10 ¹⁵ cm ⁻²)試料	>3KV	1100V
(C)	ダイヤモンドへArイオン注入(150keV:10 ¹⁵ cm ⁻²)後、 真空アニール1500°Cの試料	>3kV	800V
(D)	ダイヤモンドを真空アニール1500°Cの試料	>3kV	1000V
(E)	ダイヤモンドを真空アニール1800°Cの試料	>3KV	9000
(F)	Sinを1800°Cの真空アニール試料	>3KV	1000V
(B)	SiCへArイオン注入(150keV:10 ¹⁵ cm ⁻²)後、 1800°Cの真空アニール試料	>3kV	900V
(H)	ダイヤモンドへArイオン注入(150keV:10 ¹⁵ cm ⁻²)後、 真空アニール1500°Cの試料	>3KV	800V

	SiOx X=1.5	SiOx X=1.9
ダイヤ突起形状		
先端突起角度(度)	20	10
アスペクト比	2.0	4







	マスク材料 (CVD法で形成)	突起サイズ	突起 先端径	頂点角度	达 一 种	突起試料の 電流密度	エミック密度
ダイヤモンド							
(J)	$SiN_{1.3}$	300nm	~30nm	32°	±2%	130mA/mm ²	4個/ µ m ²
(X	$SiN_{0.5}$	800nm	~40nm	30°	+ 3%	20mA/mm ²	0.6個/ µ m ²
(L)	$SiN_{0.5}$	300nm	~40nm	30°	±3%	130mA/mm ²	4個/ µ m ²
(M)	$SiO_{0.5}N_{0.6}$	300nm	~30nm	25°	±5%	150mA/mm ²	4個/ µ m ²
(<u>N</u>	$SiO_{1.3}N_{0.3}$	300nm	~30nm	28°	±4%	140mA/mm ²	4個/ µ m ²
(0)	$SiO_{0.2}N_{0.6}$	300nm	~30nm	28°	±4%	130mA/mm ²	4個/ µ m ²
(P)	SiO _{1.3} N _{0.1}	800nm	~40nm	30°	±3%	30mA/mm ²	0.6個/ µ m²
(Ö)	SiO _{1.3} N _{0.1}	300nm	~30nm	30°	±3%	130mA/mm ²	4個/ μ m ²
<u>위</u>	$SiO_{1.9}N_{0.05}$	800nm	~50nm	39°	±2%	15mA/mm ²	0.6個/ µ m²
(S)	SiO_2	800nm	~80nm	44°	±10%	5mA/mm ²	0.6個/ µ m ²
(T)	SiO_2	300nm	形成不能				4個/ µ m ²
CNT/SiC							
(D)	SiO _{1.3} N _{0.1}	300nm	<40nm	25°	±2%	100mA/mm ²	4個/ µ m²

エッチング					
条件	02 ガス	CF4 ガス	Ar ガス	,パワー(W)	压力(Pa)
(1)	%86	2%	%0	200	2
(2)	%86	2%	%0	20	2
(3)	%06	10%	%0	200	20
(4)	%67	1%	%09	200	2

加工材料	マスク材料 (CVD法で形成)	エッチング 条件	先端径	頂点角度	衣 — 种	エミッタの電流密度
ダイヤモンド	SiN _{1.3}	(1)	~30nm	32°	±2%	130mA/mm ²
ダイヤモンド	SiN _{1.3}	(2)	~30nm	20°	±4 %	170mA/mm ²
ダイヤモンド	SiN _{1.3}	(3)	~40nm	39°	±3%	100mA/mm ²
ダイヤモンド	SiN _{1.3}	(4)	~40nm	35°	7 + 5%	130mA/mm ²
ダイヤモンド	SiO _{0.5} N _{0.6}	(1)	~30nm	25°	72%	150mA/mm ²
ダイヤモンド	SiO _{0.5} N _{0.6}	(2)	~30nm	19°	±4%	200mA/mm ²
ダイヤモンド	SiO _{0.5} N _{0.6}	(3)	~40nm	35°	±4%	120mA/mm ²
ダイヤモンド	SiO _{0.5} N _{0.6}	(4)	~30nm	38°	±5%	110mA/mm ²

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 微小な精度良い微細マスクを形成できる炭素系材料突起の形成方法を提供すること。

【解決手段】 この炭素系材料突起の形成方法は、ダイヤモンド基板10上にレジスト11を塗布する工程と、当該塗布したレジスト11に所定の配置規則に従って穴12を開け、その穴12の壁12bは開口部12aから奥側に向かって逆テーバーになるように加工する工程と、開口部12a側からマスク材料を蒸着し、穴12の内部にマスク蒸着物14を形成する工程と、レジスト11上に蒸着されたマスク材料13をレジスト11と共にリフトオフする工程と、マスク蒸着物14をマスクとしてダイヤモンド基板10をエッチングし、炭素系材料突起を形成する工程と、を含む。

【選択図】 図1

出願人履歴

 0 0 0 0 0 2 1 3 0

 19900829

 新規登録

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友電気工業株式会社